

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2001-10810
(P2001-10810A)

(43)公開日 平成13年1月16日(2001.1.16)

(51)Int.Cl.⁷
C 0 1 B 33/02

識別記号

F I
C 0 1 B 33/02

テマコード(参考)
E 4 G 0 7 2

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願2000-54820(P2000-54820)
(22)出願日 平成12年2月29日(2000.2.29)
(31)優先権主張番号 特願平11-125339
(32)優先日 平成11年4月30日(1999.4.30)
(33)優先権主張国 日本(J P)

(71)出願人 000006264
三菱マテリアル株式会社
東京都千代田区大手町1丁目5番1号
(72)発明者 脇田 三郎
埼玉県大宮市北袋町1丁目297番地 三菱
マテリアル株式会社総合研究所内
(72)発明者 中田 嘉信
埼玉県大宮市北袋町1丁目297番地 三菱
マテリアル株式会社総合研究所内
(74)代理人 100064908
弁理士 志賀 正武 (外6名)

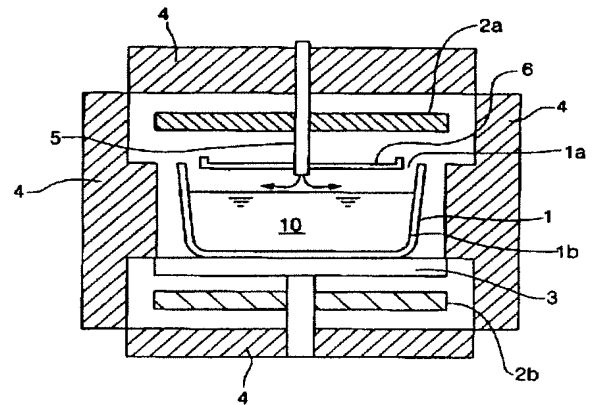
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 結晶シリコンの製造方法

(57)【要約】

【課題】 不純物濃度が低く、結晶性が高い高品質の多結晶シリコンが安価で容易に製造できる結晶シリコンの製造方法を提供する事を目的とする。

【解決手段】 鑄型に収容したシリコン融液に該鑄型の内側底面から上方に正の温度勾配を付与して、前記鑄型の内側底面から上方に前記シリコン融液を結晶化する結晶シリコンの製造方法において、前記結晶化の際に、前記シリコン融液表面に上方から不活性ガスを吹き付けて、該表面をキャビティが形成される程度に揺動させることを特徴とする。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 鋳型に収容したシリコン融液に該鋳型の内側底面から上方に正の温度勾配を付与して、前記鋳型の内側底面から上方に前記シリコン融液を結晶化する結晶シリコンの製造方法において、

前記結晶化の際に、前記シリコン融液表面に上方から不活性ガスを吹き付けて、該表面をキャビティが形成される程度に揺動させることを特徴とする結晶シリコンの製造方法。

【請求項 2】 請求項 1 に記載の結晶シリコンの製造方法において、前記シリコン融液表面を不活性ガスで覆うことを特徴とする結晶シリコンの製造方法。

【請求項 3】 請求項 1 または請求項 2 に記載の結晶シリコンの製造方法において、前記シリコン融液表面の上方にサセプターを配置し、該サセプターの一部から該サセプターと前記シリコン融液との間の空間に不活性ガスを導入することを特徴とする結晶シリコンの製造方法。

【請求項 4】 請求項 1 から請求項 3 のいずれかに記載の結晶シリコンの製造方法において、前記鋳型内のシリコンの固液界面の上昇に応じて吹き付ける不活性ガスの流量を少なくすることを特徴とする結晶シリコンの製造方法。

【請求項 5】 請求項 1 から請求項 4 のいずれかに記載の結晶シリコンの製造方法において、前記吹き付ける不活性ガスの流量、該不活性ガスをシリコン融液表面へ導くガス供給ランスの内半径、および、ランス口のシリコン融液表面からの距離とが、 $3 \leq f / (rH) \leq 60$

(ただし、 $f [l/min]$: 吹き付ける不活性ガスの流量

$r [cm]$: ランスの内半径

$H [cm]$: ランス口のシリコン融液表面からの距離)

の条件を満たすことを特徴とする結晶シリコンの製造方法。

【請求項 6】 請求項 1 から請求項 5 のいずれかに記載の結晶シリコンの製造方法において、前記ランスノズルの本数が、前記シリコン融液の表面積に応じて 1 本または複数本であることを特徴とする結晶シリコンの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、シリコン融液を冷却して一方向に徐々に凝固する結晶シリコンの製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 多結晶シリコン太陽電池は、今日最も多く製造されている太陽電池である。多結晶シリコン太陽

電池の発電素子（ソーラー・セル）では、多結晶シリコンの品質がその性能を大きく左右する。そのため、多結晶シリコンの製造には、これまで様々な改良がなされてきたが、今日、多結晶シリコンの製造における最大の課題は、結晶中の不純物元素の低減および結晶性の向上である。

【0003】 多結晶シリコンの製造工程は、大きく分けて、金属シリコンから高純度シリコンを製造するプロセスとその高純度シリコンの融液を一方向凝固法により固化するプロセスの 2 段階に分けられるが、従来、不純物元素を低減するために、前者のプロセスにおいて、金属シリコンを塩酸と反応させてトリクロロ・シランとしてガス化し、そのガスを精留し、水素ガスと反応させながら、ガスから析出させた高純度シリコンを製造している。

【0004】 また、不純物元素を低減するために、一方向凝固時に、シリコン融液を攪拌しながら行うことも有効である。攪拌の方法としては、例えば、特開昭 61-141612 号公報に鋳型を回転する方法が、特開平 5-254817 号公報に磁界の作用でシリコン融液内に攪拌力を発生させる方法が、特開平 10-182135 号公報にシリコン融液内の固液界面より上部にランスを差し込んで不活性ガスを吹き込む方法が開示されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、第一の方法は、設備コストやメンテナンス方法に問題があり、製造コストが高くなるという問題がある。第二の方法も、設備コストが高いという問題がある。第三の方法は、ランスが溶融してシリコン融液内で不純物となり純度が低減するという問題がある。

【0006】 また、酸素濃度が高い場合、太陽電池のセル特性は低下する。しかし、主な原料としている単結晶シリコンのスクラップである塊状リメルトには多量の酸素が溶け込んでいることから、これを溶解、一方向凝固時に低減する必要があった。さらに、不活性ガスで溶湯表面を覆っていない場合、CO ガス、SiO ガス等が侵入して、シリコン融液内の不純物濃度が増加し、前記セル特性が低下するという問題がある。

【0007】 本発明は、上述した事情に鑑みてなされたもので、不純物濃度が低く、結晶性が高い高品質の多結晶シリコンを安価で容易に製造できる結晶シリコンの製造方法を提供する事を目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】 上記目的を達成するための本発明は、以下の構成を採用した。請求項 1 に記載の結晶シリコンの製造方法は、鋳型に収容したシリコン融液に該鋳型の内側底面から上方に正の温度勾配を付与して、前記鋳型の内側底面から上方に前記シリコン融液を結晶化する結晶シリコンの製造方法において、前記結晶

化の際に、前記シリコン融液表面に上方から不活性ガスを吹き付けて、該表面にキャビティが形成される程度に揺動させることを特徴とする。この結晶シリコンの製造方法では、Ar ガス等の不活性ガスをシリコン融液表面に吹き付け、その表面にキャビティが形成される程度に揺動させることにより、シリコン融液表面が常に新生面になるので、シリコン融液内部で発生するSiOガスの周囲雰囲気への排出が促進され、シリコン融液内の不純物であるOを効果的に除去することができる。また、ガス供給ランスをシリコン融液中に入れないので、ガス供給ランスから不純物がシリコン融液内に混入することがない。

【0009】請求項2に記載の結晶シリコンの製造方法は、請求項1に記載の結晶シリコンの製造方法において、前記シリコン融液表面を不活性ガスで覆うことを特徴とする。この結晶シリコンの製造方法では、シリコン融液表面をAr ガス等の不活性ガスで覆うので、周囲雰囲気中のCOガス及びSiOガス等の不純物ガスがシリコン融液内に侵入するのが防止される。

【0010】請求項3に記載の結晶シリコンの製造方法は、請求項1または請求項2に記載の結晶シリコンの製造方法において、前記シリコン融液表面の上方にサセプターを配置し、該サセプターの一部から該サセプターと前記シリコン融液との間の空間に不活性ガスを導入することを特徴とする。この結晶シリコンの製造方法では、シリコン融液表面近傍の不活性ガスは、サセプターがあるために周囲に拡散していくことが抑制され、長時間シリコン融液表面を覆うことができる。従って、少ない流量の不活性ガスによって、効果的に周囲雰囲気中のCOガス及びSiOガスがシリコン融液内に侵入するのが防止される。

【0011】請求項4に記載の結晶シリコンの製造方法は、請求項1から請求項3のいずれかに記載の結晶シリコンの製造方法において、前記鑄型内のシリコンの固液界面の上昇に応じて吹き付ける不活性ガスの流量を少なくすることを特徴とする。この結晶シリコンの製造方法では、吹き付けられる不活性ガスによって固液界面が乱されることが抑制される。

【0012】請求項5に記載の結晶シリコンの製造方法は、請求項1から請求項4のいずれかに記載の結晶シリコンの製造方法において、前記吹き付ける不活性ガスの流量、該不活性ガスをシリコン融液表面へ導くガス供給ランスの内半径、および、ランス口のシリコン融液表面からの距離とが、

$$3 \leq f / (rH) \leq 60$$

(ただし、 f [l/min] : 吹き付ける不活性ガスの流量

r [cm] : ランスの内半径

H [cm] : ランス口のシリコン融液表面からの距離)

の条件を満たすことを特徴とする。この結晶シリコンの製造方法では、吹き付ける不活性ガスの流量、ガス供給ランスの内半径、および、ランス口の融液表面からの距離が、シリコン融液内部で発生するSiOガスの周囲雰囲気への排出を促進するために有効かつ適切な条件の下でシリコン融液表面を揺動させるので、シリコン融液内の不純物であるOを低減することができる。

【0013】請求項6に記載の結晶シリコンの製造方法は、請求項1から請求項5のいずれかに記載の結晶シリコンの製造方法において、前記ランスノズルの本数が、前記シリコン融液の表面積に応じて1本または複数本であることを特徴とする。この結晶シリコンの製造方法では、シリコン融液の表面積に応じて、シリコン融液内部で発生するSiOガスの周囲雰囲気への排出を促進するために有効かつ適切な本数のランスノズルによりシリコン融液表面を揺動させるので、シリコン融液内の不純物であるOを低減することができる。

【0014】

【発明の実施の形態】以下、本発明に係る結晶シリコンの製造方法の好適な実施の形態を図を参照して説明する。

【0015】図1は、本発明の結晶シリコンの製造方法において、使用する結晶シリコン製造装置の鑄型周辺部の正面の概略断面図である。図中、符号1は図示していないチャンバーの内部に設置された鑄型、2aは該鑄型の上方に配置された上ヒーター、2bは冷却板の下部に配置された下ヒーター、3は鑄型の下部に配置された冷却板、4は鑄型1、上ヒーター2a、下ヒーター2b、冷却板3を囲む保温材、5は保温材4の外部から挿入され鑄型1の上方に配置されたガス供給ランス、および6はガス供給ランス5を中央部に嵌合し、鑄型1の開口部1aの大部分を塞ぐように鑄型1の開口部1a近傍に配置されたサセプターである。

【0016】このような構成の装置を用いて、結晶シリコンを製造する場合には、まず、鑄型1内に原料の固体シリコンを収容する。そして、雰囲気ガスとして不活性ガスを図示していないチャンバー上部からチャンバー内に流入し、鑄型1内の固体シリコンを上ヒーター2a、下ヒーター2bにより加熱して熔融し、鑄型1内の固体シリコンをシリコン融液10とする。次に、ガス供給ランス5から不活性ガスとして例えばArガスを供給して、シリコン融液10の表面をそのArガスで覆い、図2において矢印で示すようなガスの流れを作り、かつ、吹き付けるガスにより、融液表面にキャビティが形成するように湯面揺動させる。次いで、下ヒーター2bによる加熱をとき、冷却板3により鑄型1内のシリコン融液10の冷却を開始する。このとき、シリコン融液10は冷却板3により鑄型1の底部1aから冷却される。鑄型1内のシリコン融液10は、底部1bから上方へ形成された正の温度勾配に沿って、一方向に結晶化してい

く。

【0017】上記のように、シリコン融液10表面にガス供給ランス5によって上方からArガスを吹き付けるので、シリコン融液10表面に揺動が発生しシリコン融液表面に常に新生面ができる。そのため、シリコン融液内部で発生するSiO₂ガスの周囲雰囲気への排出が促進され、シリコン融液内の不純物であるOを効果的に除去することができる。また、このガスの流れによりCOガスの周囲雰囲気からの混入を防止することができる。この状態で凝固を進行させるので、凝固完了後の結晶シリコンのインゴットは、CやOの不純物濃度が低くなる。さらに、この場合は、不純物が少ないので、結晶性がよい高品質の結晶シリコンが製造される。

【0018】さらには、鋳型1の開口部1aはサセプター6により大部分が塞がれ、ガス供給ランス5から供給された不活性ガスはシリコン融液10表面を覆うので、COガスやSiO₂ガス等が表面からシリコン融液10内に混入することが防止される。

【0019】また、不活性ガスをシリコン融液表面に吹き付けるためには、鋳型1の上方にランスを設置すればよいので、安価で容易にできる。脱酸を行うためにも、鋳型1の開口部1aを完全に塞がないで図2のようなガス流の流れを作る必要がある。

【0020】

【実施例】本発明に係る上述のような結晶シリコン製造装置により実際に結晶シリコンのインゴットを製造し *


*た。鋳型は石英製で約17x17x11[cm]のものを使用し、原料の固体シリコンには半導体用シリコン単結晶の端材3kgを使用した。ヒーターを1hで1500℃まで昇温し、その後約1.5h後に原料の溶解を完了した。所定のガス流量は、溶解完了後に設定した。チャンバー内の雰囲気ガスとしてArガスを用いた。


【0021】ガス供給ランス5は、その先端がシリコン融液の液面から上方へH=1.0、5.0、12.0、20[cm]の位置に配し、Arガスをガス流量f=2.10、4.0、6.0[l/min]で液面に吹き付けた。さらに、ガス供給ランス5の内半径は、r=0.25、0.5[cm]のものを用いた。ただし、固液界面の上昇に応じて、ガス流量を順次減じた。これにより、固液界面が乱されることが防止されるので、結晶性がよい結晶シリコンの製造が可能になる。また、比較として、ガス供給ランスの内半径をr=0.25[cm]としてシリコン融液の液面ななめ上方300mmのところに配し、ガス流量10[l/min]の場合も、実施した。

【0022】こうして得られたシリコンインゴットの不純物濃度の結果を表1に示す。得られたインゴットの高さは、約5cmとなった。本発明および比較例ともに、インゴット底より2.0[cm]の位置のウェーハについてその面内中心部のC濃度及びO濃度を測定した。

【表1】

<鋳造後のインゴット底部のより2.0cm位置のC、O濃度>

 $3.0 \leq f/(r \times h) \leq 60$
を満たす条件

 $5.0 \leq f/(r \times h) \leq 25$
を満たす条件

* 溶湯の
スプラッシュイングの
危険が強く、鋳造不可

		本発明										比較例		
		r=0.25					r=0.5					r=0.25		
C濃度($\times 10^{16}$ atom/cc)	H \ f	2	10	40	60	H \ f	2	10	40	60	f=10			
	1.0	<u>41.3</u>	<u>36.5</u>	*	*	1.0	<u>45.8</u>	<u>35.4</u>	*	*		92.4	ランスロは 液面斜め 上方 30cm	
		8	40	180	240		4	50	80	120				
	5.0	70.2	<u>40.3</u>	<u>33.2</u>	<u>31.4</u>	5.0	76.7	<u>49.1</u>	<u>37.3</u>	<u>34.6</u>				
		1.6	8	32	48		0.8	4	16	24				
	12	82.1	<u>54.2</u>	<u>35.2</u>	<u>34.3</u>	12	85.4	62.1	<u>38.2</u>	<u>36.5</u>				
		0.7	3.3	13	20		0.3	1.7	6.7	10				
	20	85.0	68.0	<u>42.6</u>	<u>39.1</u>	20	90.5	78.2	<u>50.6</u>	<u>44.1</u>				
		0.4	2	8	12		0.2	1	4	6				
		r=0.25					r=0.5					r=0.25		
O濃度($\times 10^{18}$ atom/cc)	H \ f	2	10	40	60	H \ f	2	10	40	60	f=10			
	1.0	<u>1.09</u>	<u>0.85</u>	*	*	1.0	<u>1.35</u>	<u>0.95</u>	*	*		2.05	ランスロは 液面斜め 上方 30cm	
		8	40	180	240		4	50	80	120				
	5.0	1.75	<u>1.12</u>	<u>0.82</u>	<u>0.78</u>	5.0	1.84	<u>1.24</u>	<u>1.02</u>	<u>0.86</u>				
		1.6	8	32	48		0.8	4	16	24				
	12	1.94	<u>1.36</u>	<u>1.03</u>	<u>0.96</u>	12	1.97	1.81	<u>1.19</u>	<u>1.05</u>				
		0.7	3.3	13	20		0.3	1.7	6.7	10				
	20	2.05	1.81	<u>1.11</u>	<u>1.07</u>	20	2.04	1.88	<u>1.28</u>	<u>1.21</u>				
		0.4	2	8	12		0.2	1	4	6				

○ 3.0 ≤ f/(r×h) ≤ 60
を満たす条件

○ 5.0 ≤ f/(r×h) ≤ 25
を満たす条件

* 溶湯の
スプラッシュの
危険が強く、鋳造不可

【0023】表1中で、◎は、5.0 ≤ f/(rH) ≤ 25を満たす条件、○は、3.0 ≤ f/(rH) ≤ 60を満たす条件である。*は溶湯がスプラッシュし、上ヒ

ーターに溶湯が飛散した条件である。表1の上半部はC濃度を、下半部はOの濃度を示している。また、各濃度の右下の数字はf/(rH)の値を示している。

【0024】本発明において、 $3 > f / (rH)$ の条件を満たす場合は、C濃度及びO濃度共に高い。一方、 $3 \leq f / (rH) < 5$ の条件を満たす場合は、C濃度及びO濃度はかなり減少している。さらに、 $5 \leq f / (rH) \leq 25$ の条件を満たす場合は、C濃度及びO濃度は、 $3 > f / (rH)$ の場合に比べ、ほぼ半減している。また、 $f / (rH) > 25$ の条件を満たす場合は、C濃度及びO濃度は共にさらに減少しているが、固液界面を乱さないようにする調節が困難であったため、セル内の結晶性が乱れてしまい、セル特性が低下した。

【0025】本実施例から、 $3 \leq f / (rH) \leq 60$ の条件を満たす場合、結晶シリコンインゴット中のC濃度及びO濃度は従来例に比較して低減されていることがわかる。特に、 $5 \leq f / (rH) \leq 25$ の条件を満たす場合は、大きく低減されている。

【0026】さらにrが大きい場合には不純物濃度も高くなり、rが3[cm]以上の場合には従来例に比べて不純物濃度の低減効果がみられない。

【0027】尚、サセプターは、図4に示されたように、その径の一部が鋳型の開口部の径より大きくて、鋳型の開口部に載置できるタイプのものでもよい。ガス供給ランスは、シリコン融液の表面積が大きい場合には複数使用してもよい。

【0028】

【発明の効果】以上詳細に説明したように、本発明に係る結晶シリコンの製造方法によれば、以下のような効果を奏する。

【0029】請求項1に記載の結晶シリコンの製造方法によれば、結晶化の際に、シリコン融液内部で発生するSiOガスの周囲雰囲気への排出を促進して、該融液内の不純物であるOを効果的に除去しながら凝固結晶化するので、不純物濃度が低く、結晶性のよい結晶シリコンが製造できるという効果が得られる。

【0030】請求項2に記載の結晶シリコンの製造方法によれば、周囲雰囲気中のCOガス及びSiOガス等の不純物ガスがシリコン融液内に侵入することが防止されるという効果が得られる。

【0031】請求項3に記載の結晶シリコンの製造方法によれば、少ない流量の不活性ガスによって、周囲雰囲気中のCOガス及びSiOガスがシリコン融液内に侵入するのが防止されるという効果が得られる。

【0032】請求項4に記載の結晶シリコンの製造方法によれば、吹き付けられる不活性ガスによって固液界面

が乱されることが抑制されるので、結晶性のよい結晶シリコンが製造できるという効果が得られる。

【0033】請求項5に記載の結晶シリコンの製造方法によれば、吹き付ける不活性ガスの流量、ガス供給ランスの内半径、および、ランス口の融液表面からの距離が、シリコン融液内部で発生するSiOガスの周囲雰囲気への排出を促進するようなシリコン融液表面の有効かつ適切な揺動をさせて、シリコン融液内の不純物であるOを除去するので、O濃度が大きく低減された結晶シリコンを製造することができるという効果が得られる。

【0034】請求項6に記載の結晶シリコンの製造方法では、シリコン融液の表面積に応じて、シリコン融液内部で発生するSiOガスの周囲雰囲気への排出を促進するために有効かつ適切な本数のランスノズルによりシリコン融液表面を揺動させるので、シリコン融液内の不純物であるOを低減することができるという効果が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明に係る結晶シリコンの製造方法の実施形態において使用する結晶シリコン製造装置の鋳型周辺部の正面の概略断面図である。

【図2】 図1をガス供給ランスの方向から見た平面図で、ガスの流れを説明するための図である。

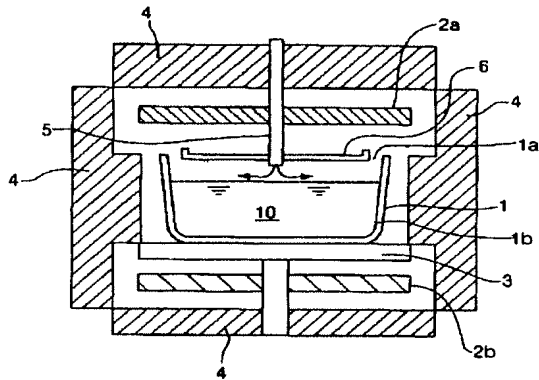
【図3】 ガス流量と固液界面の位置の関係を示す図である。

【図4】 (a) 本発明に係る結晶シリコンの製造方法の実施形態において使用する結晶シリコン製造装置が備えたサセプターの他の実施例の正面の概略断面図である。(b) (a)の平面図であり、ガスの流れを示す図である。

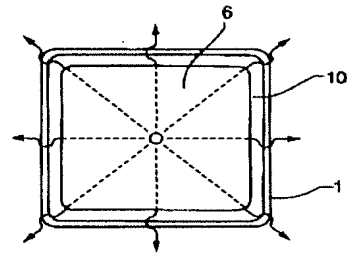
【符号の説明】

- 1 鋳型
- 2a 上ヒーター
- 2b 下ヒーター
- 3 冷却板
- 4 保温材
- 5 ガス供給ランス
- 6 サセプター
- 10 シリコン融液
- 10a 固相
- 10b 液相
- 11 固液界面

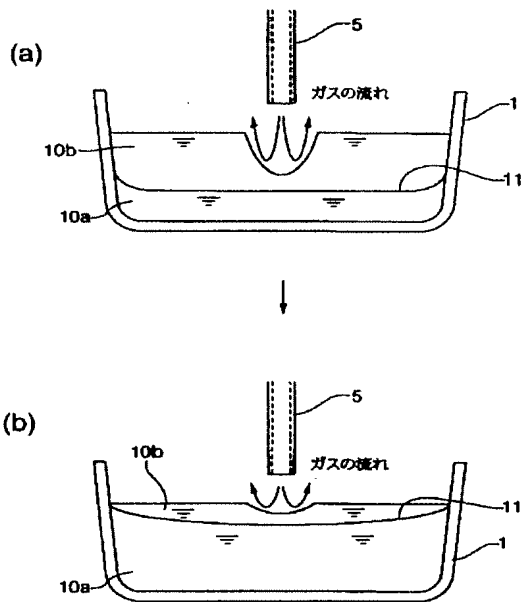
【図1】



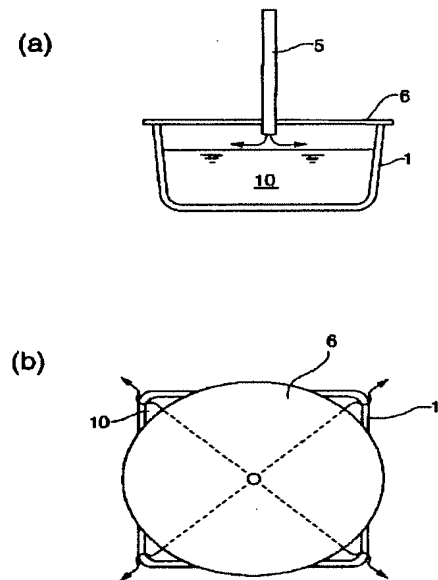
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 佐々木 順一
埼玉県大宮市北袋町1丁目297番地 三菱
マテリアル株式会社総合研究所内

(72)発明者 石割 雄二
埼玉県大宮市北袋町1丁目297番地 三菱
マテリアル株式会社総合研究所内

Fターム(参考) 4G072 AA01 BB01 BB12 GG03 HH01
LL03 MM08 MM38 NN01 NN02
RR21 UU02